

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-150840

(43)Date of publication of application : 11.06.1990

(51)Int.Cl.

G03C 7/392

G03C 7/26

// G03C 7/34

(21)Application number : 63-305318

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 02.12.1988

(72)Inventor : YAGI TOSHIHIKO  
IKEDA HIROSHI  
KON YOSHINORI

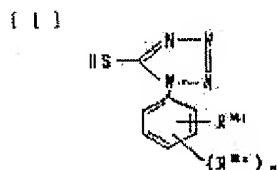
## (54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING EXCELLENT RAPID PROCESSING ADAPTABILITY AND PRESERVABLE PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the increase of fogging in rapid processing and to improve the preservable property with age by incorporating a specific mercapto compd. into silver halide emulsion adhesive layers and incorporating a compd. which can scavenge oxides by reacting with the oxidation product of a developing agent into hydrophilic protective colloidal layer.

CONSTITUTION: This photosensitive material is formed by applying the hydrophilic protective colloidal layers contg. the photosensitive silver halide emulsion adhesive layers on a substrate. The mercapto compd. expressed by the formula I is incorporated into the silver halide emulsion adhesive layers and the compd. which can scavenge the oxides reacting with the oxidation product of the developing agent is incorporated into the hydrophilic protective colloidal layers. In the formula, Rm1 denotes -NHCORm3, -NHSO2Rm4; Rm1, Rm4 denote an alkyl group, aryl group; Rm2 denotes a halogen atom, nitro group, cyano group, amino group, sulfo group, etc.; n denotes 0 to 4. The increase of the fogging by the rapid color development processing is decreased in this way and the preservable stability under high-temp. and high-

humidity conditions is improved without degrading the sensitivity.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-150840

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)6月11日  
G 03 C 7/392 6906-2H  
7/26 A 6906-2H  
// G 03 C 7/34 7915-2H  
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全33頁)

⑮ 発明の名称 迅速処理適性及び保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭63-305318

⑰ 出 願 昭63(1988)12月2日

⑱ 発 明 者 八 木 敏 彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑲ 発 明 者 池 田 博 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑲ 発 明 者 今 美 紀 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
㉑ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

# 明 細 書

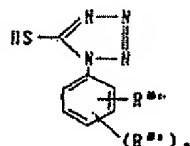
## 1 発明の名称

迅速処理適性及び保存性に優れたハロゲン化銀  
カラー写真感光材料

## 2 特許請求の範囲

1. 支持体上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む親水性保護コロイド層を設けてなるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(1)で表されるメルカプト化合物の少なくとも1種を含有し、かつ少なくとも1層の親水性保護コロイド層に現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



(式中、R<sup>'''</sup>は、-NHCOR<sup>''</sup>、または-NHSO<sub>2</sub>R<sup>''</sup>を表し、R<sup>''</sup>、R<sup>'''</sup>はそれぞれ、アルキル基、またはアリール基を表す。また、R<sup>'''</sup>はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはヘテロ環基を表し、nは0~4を表す。)

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。特に、迅速処理におけるカブリの増加を抑え、かつ経時保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

#### 〔発明の背景〕

近年、当業界においては、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の迅速処理化が望まれている。一般に上記カラー写真感光材料は各ラボラトリー（現像所）に設けられた自動現像機にてランニング処理されているが、ユーザーに対するサービス向上の一環として、現像受付日のその日の内に現像処理してユーザーに返還することが行われ、最近では更に受付から数時間以内に返還することさえも要求されるようになってきており、従来より迅速に現像処理を行うことが必要となってきた。

上記のような迅速処理を可能にするため、例えば発色現像工程での現像時間の短縮を捕うため、発色現像主薬の濃度を高めたり、発色現像液のpHを高くしたり、更に発色現像液の温度を高くする等の技術が行われてきた。しかしながら、上記の

ような技術を用いた迅速処理においては、カブリの発生が従来より増加するという重大な問題点を生じていた。

このような欠点を改良するため、種々のカブリ抑制剤を感光材料中に添加することが提案されている。特に米国特許第1,758,576号、同第2,304,962号、同第2,697,040号、同第2,697,099号、同第2,824,001号、同第2,476,536号、同第2,843,491号、同第3,251,691号、英国特許第403,789号、同第893,428号、特公昭58-9939号公報各明細書等に記載されたメルカプト化合物は、上記カブリの抑制に有効である。ところがこれを用いると、感度の低下及び高温・高温条件下における保存による感度・階調等の劣化等、好ましくない問題が生じる。

#### 〔発明の目的〕

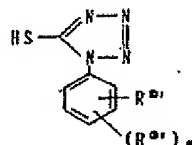
本発明の目的は、迅速処理、特に迅速発色現像処理によるカブリの増加を著しく軽減できるとともに、感度低下を伴わずに、高温・高温条件下における保存安定性を向上させたハロゲン化銀カ

ラー写真感光材料を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

上記本発明の目的は、支持体上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む親水性保護コロイド層を塗設してなるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式〔I〕で表されるメルカプト化合物の少なくとも1種を含有し、かつ少なくとも1層の親水性保護コロイド層に現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物を含有することとを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって、達成された。

#### 一般式〔I〕



（式中、 $\text{R}^1$  は、 $-\text{NHCO}\text{R}^3$ 、または  $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}^3$

を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  はそれぞれアルキル基、アリール基を表す。また、 $\text{R}^3$  はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アラールキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環基を表し、 $n$  は0から4を表す。）

以下本発明について詳述する。

まず、本発明の感光材料に含有させる、一般式〔I〕で表されるメルカプト化合物の具体例を以





下に示す。



例示は、 $R^{**}$  及びその置換位置、 $n$ 、 $R^{**}$  及びその置換位置を記すことによって行う。






以下余白

特許  
第 150840 号  
発明  
の  
公 開

(化合物) No.	( $R^{**}$ の 置換位置)	( $R^{**}$ )	( $n$ )	( $R^{**}$ 及び その置換位置)
1	2	$-\text{NHCOCH}_3$	0	—
2	2	$-\text{NHCOCH}_2\text{H}_5$	0	—
3	2	$-\text{NHCOCH}_2\text{H}_7$	0	—
4	2	$-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0	—
5	2	$-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2$	0	—
6	2	$-\text{NHCOCH}_2\text{OH}$	0	—
7	2	$-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	0	—
8	2	$-\text{NHCOCF}_3$	0	—
9	2	$-\text{NHSO}_2\text{CH}_3$	0	—
10	2	$-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	0	—
11	3	$-\text{NHCOCH}_3$	0	—
12	3	$-\text{NHCOCH}_2\text{H}_5$	0	—
13	3	$-\text{NHCOCH}_2\text{H}_7$	0	—
14	3	$-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_5$	0	—

(化合物 No.)	(R <sup>21</sup> の 置換位置)	(R <sup>21</sup> )	(n)	(R <sup>22</sup> 及び その置換位置)
15	3	-NHCOCH <sub>2</sub> Cl	0	—
16	3	-NHCOCH <sub>2</sub> OH	0	—
17	3	-NHCO- 	0	—
18	3	-NHCOCF <sub>3</sub>	0	—
19	3	-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	—
20	3	-NHSO <sub>2</sub> - 	0	—
21	4	-NHCOCH <sub>3</sub>	0	—
22	4	-NHCOCH <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	0	—
23	4	-NHCOCH <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	0	—
24	4	-NHCO- 	0	—
25	4	-NHCOCH <sub>2</sub> Cl	0	—
26	4	-NHCOCH <sub>2</sub> OH	0	—
27	4	-NHCO- 	0	—
28	4	-NHCOCF <sub>3</sub>	0	—

(化合物 No.)	(R <sup>21</sup> の 置換位置)	(R <sup>21</sup> )	(n)	(R <sup>22</sup> 及び その置換位置)
29	4	-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0	—
30	4	-NHSO <sub>2</sub> - 	0	—
31	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	4 -CH <sub>3</sub>
32	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	4 - 
33	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	4 -Cl
34	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -NO <sub>2</sub>
35	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -CN
36	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -NH <sub>2</sub>
37	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -SO <sub>2</sub> H
38	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -OH
39	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -OCH <sub>3</sub>
40	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -OCOCH <sub>3</sub>
41	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -OCONHCH <sub>3</sub>
42	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -COOH
43	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -COOCH <sub>3</sub>
44	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -CONHCH <sub>3</sub>

(化合物) No	(R <sup>21</sup> の 置換位置)	(R <sup>21</sup> )	(n)	(R <sup>21</sup> 及び その置換位置)
45	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -COCH <sub>3</sub>
46	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -NHCOOCH <sub>3</sub>
47	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -NHCOCH <sub>3</sub>
48	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -NHCONH- 
49	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
50	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -NHSO <sub>2</sub> N- 
51	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
52	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -SON- 
53	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -N(COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
54	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 - 
55	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
56	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	1	5 -S- 

(化合物) No	(R <sup>21</sup> の 置換位置)	(R <sup>21</sup> )	(n)	(R <sup>21</sup> 及び その置換位置)
57	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	2	4 -CH <sub>3</sub> 、 5 -NO <sub>2</sub>
58	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	2	4 -CH <sub>3</sub> 、 5 -Cl
59	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	2	4 -OH、 5 -NO <sub>2</sub>
60	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	3	2、 4、 6 -Cl
61	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	3	2、 4、 6 -CH <sub>3</sub>
62	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	4	2、 4、 6 -CH <sub>3</sub> 、 5 -Cl
63	3	-NHCOCH <sub>3</sub>	4	2、 4、 6 -CH <sub>3</sub> 、 5 -NO

一般式(1)で表されるメルカプト化合物は、ハロゲン化銀乳剤層が複数の場合、いずれか少なくとも1つの層に含有されていればよい。

次に、本発明において、一般式(1)で表されるメルカプト化合物をハロゲン化銀乳剤層に含有させる手段等について述べる。

ハロゲン化銀乳剤層に一般式(1)で表される化合物を添加する時期は、ハロゲン化銀乳剤層を形成するまでの任意の工程において添加するのでよい。例えば、ハロゲン化銀粒子の形成前、ハロゲン化銀粒子の形成中、ハロゲン化銀粒子形成終了後から化学増感開始前までの間、化学増感開始時、化学増感中、化学増感終了時及び化学増感終了後から塗布時までの間等、任意の時期が挙げられる。好ましくは化学増感開始時、化学増感中、化学増感終了時、化学増感終了後から塗布までの間に添加される。

化学増感開始工程とは、化学増感剤を添加する工程をいい、該工程において、化学増感剤を添加した時が化学増感開始時となる。

と同時またはその前後10分以内、好ましくは同時またはその前後5分以内に添加される時期を含む。

また、一般式(1)で表されるメルカプト化合物は、化学増感終了後からハロゲン化銀乳剤層が形成されるまでの間に添加することができる。

また、一般式(1)で表されるメルカプト化合物は、本発明の感光材料中に、ハロゲン化銀1モル当たり好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、更に好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル含まれることが好ましい。

上記化合物は、水、メタノール、メチルセロソルブまたはアセトン等の溶液として、またはアニオン系界面活性剤に可溶化して水溶液として感光材料中に添加することができる。

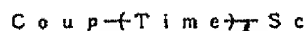
次に、本発明の感光材料において、親水性保護コロイド層のいずれか少なくとも1層に含有される、現像主薬の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物(以下「DSR化合物」と称する。)

また上記の化学増感は、当業界で公知の方法により停止することができる。化学増感を終了させる方法としては、温度を下げる方法、pHを下げる方法、化学増感停止剤を用いる方法等が知られているが、乳剤の安定性等を考慮すると、化学増感停止剤を用いる方法が好ましい。この化学増感停止剤としては、ハロゲン化物(例えば臭化カリウム、塩化ナトリウム等)、かぶり防止剤または安定剤として知られている有機化合物(例えば4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン等)が知られている。これらは単独で、もしくは複数の化合物を併用して用いられる。

一般式(1)で表されるメルカプト化合物は、化学増感停止工程において添加されてもよいが、ここでいう「化学増感停止工程」とは、上記の化学増感停止剤を添加する工程をさす。この場合、一般式(1)で表されるメルカプト化合物を添加する時期は、実質的に化学増感停止工程中であればよく、具体的に言えば、化学増感停止剤の添加

について説明する。該DSR化合物は、下記一般式(II)によって表される。

#### 一般式(II)



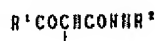
上記一般式(II)において、Coupは、発色現像主薬酸化体との反応により $(\text{Time})_x\text{Sc}$ を放出し得るカブラー残基を表し、Timeは、Coupから放出された後、Scを放出することができるタイミング基を表し、Scは、Coupから放出された後、発色現像主薬酸化体を酸化還元反応またはカップリング反応によりスカベンジし得る発色現像主薬酸化体のスカベンジャーまたはその前駆体を表し、 $x$ は0または1を表す。

更に一般式(II)で表される化合物を具体的に説明すると、Coupで表されるカブラー残基は、一般にイエローカブラー残基、マゼンタカブラー残基、シアンカブラー残基、または実質的に無色のカブラー残基であり、好ましくは下記一般式(IIa)ないし(IIb)で表されるカブラー残基

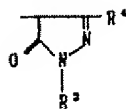


である。

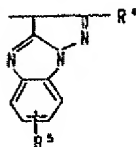
一般式 (II a)



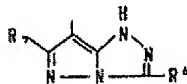
一般式 (II b)



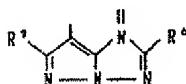
一般式 (II c)



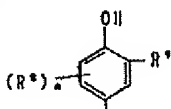
一般式 (II d)



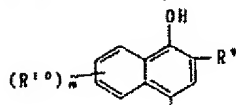
一般式 (II e)



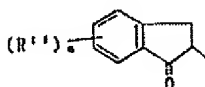
一般式 (II f)



一般式 (II g)



一般式 (II h)



す。

上記一般式 (II g) において、 $R^8$  は一般式 (II f) と同義であり、 $R^{10}$  はアミノ基、置換アミノ基、炭酸アミド基、スルホンアミド基、ヒドロキシ基を表す。

上記一般式 (II h) において、 $R^{11}$  はニトロ基、アシルアミノ基、コハク酸イミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

また、上記一般式 (II f) 及び (II h) における  $n$  は 0 ないし 2 の整数を表し、上記一般式 (II g) における  $m$  は 0 または 1 の整数を表す。

上記各基は、置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基、カルボニルオキシ基、アシルアミノ基、アリール基が挙げられる。

上記各一般式における  $R^1$  ないし  $R^{11}$  の呈する親油性は目的に応じて任意に選ぶことができる。

上記一般式 (II a) において、 $R^1$  はアルキル基、アリール基、アリールアミノ基を表し、 $R^2$  はアリール基、アルキル基を表す。

上記一般式 (II b) において、 $R^3$  はアルキル基、アリール基を表し、 $R^4$  は、アルキル基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、フェニルウレイド基、アルキルウレイド基を表す。

上記一般式 (II c) において、 $R^4$  は一般式 (II b) の  $R^4$  と同義であり、 $R^5$  はアシルアミノ基、スルホンアミド基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を表す。

上記一般式 (II d) 及び (II e) において、置換基  $R^7$  はアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、フェニルウレイド基、アルキルウレイド基を表し、 $R^8$  はアルキル基、アリール基を表す。

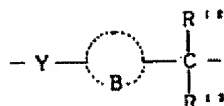
上記一般式 (II f) において、 $R^9$  はアシルアミノ基、カルバモイル基、フェニルウレイド基を表し、 $R^{10}$  はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基を表す。

通常の画像形成カプラーの場合、 $R^1$  ないし  $R^{11}$  の炭素原子数の総和は 10 ないし 60 が好ましく、更に好ましくは 15 ないし 30 である。また、発色現象により生成する色素を、感光材料中において適度に移動することができるようにする場合には、 $R^1$  ないし  $R^8$  の炭素原子数の総和は 15 以下が好ましい。また実質的に無色のカプラーの場合には 15 以下が好ましく、更に  $R^1$  ないし  $R^{11}$  の置換基として少なくとも一つのカルボキシ基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルホンアミド基を有することが好ましい。

尚、実質的に無色のカプラー残基とは、色素形成反応後感光材料から処理液中に流出するか、処理液中の成分と反応して色素が漂白されるなどして現像処理後色像が残らないものを意味し、それぞれ流出性色素形成カプラー、漂白性色素形成カプラーとして知られている。

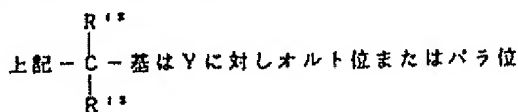
前記一般式 (II) において、Time で表されるタイミング基は、好ましくは下記一般式 (II i)、(II j) または (II k) で示される。

## 一般式 (II I)

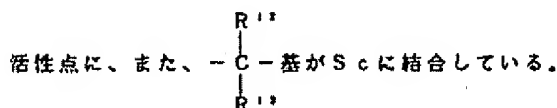


式中、Bはベンゼン環またはナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表し、Yは-O-、

-S-または-N-を表し、前記一般式 (II) の Cou p (カップリング成分) の活性点に結合する。R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。



上記-C-基はYに対しオルト位またはパラ位に置換されており、また、他方は前記一般式 (II) の Sc に結合している。



活性点に、また、-C-基がScに結合している。

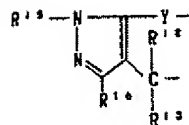
次に分子内求核置換反応によりScを放出する Time 基としては下記一般式 (II k) で示されるものがある。

## 一般式 (II k)



式中、Nuは電子の豊富な酸素、硫黄または窒素原子等を有している求核基を表し、前記一般式 (II) の Cou p (カップリング成分) の活性点に結合している。Eは電子の不十分なカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基またはチオホスフィニル基等を有している求電子基を表す。この求電子基EはScのヘテロ原子と結合しており、DはNu及びEを立体的に関係づけていて、Cou p (カップリング成分) からNuが放出された後、3員環ないし7員環の形成を伴う反応

## 一般式 (II j)



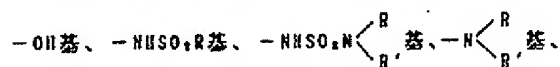
式中、Y、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は各々前記一般式 (II i) と同様であり、R<sup>12</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホン基、アルコキシカルボニル基または複素環残基を表し、R<sup>14</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基またはシアノ基を表す。

また、上記一般式 (II j) で表されるタイミング基は、前記一般式 (II i) と同様に、Yが前記一般式 (II) の Cou p (カップリング成分) の

により分子内求核置換を破り、かつそれによってScを放出することのできる結合基を表す。

また、Scで表される発色現像主薬酸化体のスカベンジャーは酸化還元型のものとカップリング型のものとがある。

一般式 (II) において、Scが酸化還元反応によって発色現像主薬酸化体をスカベンジするものであるときには、該Scは発色現像主薬酸化体を還元し得る基であり、例えばAngew.Chem. Int. Ed., 17 875-886 (1978), The Theory of the Photographic Process 第4版 (Macmillan 1977) 11章、特開昭 59-5247号等に記載された還元剤が好ましく、またScは現像時にそれら還元剤を放出できる前駆体であってもよい。具体的には、



(式中、R、R'は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基を表す。)を少なくとも2つ有するアリール基、ヘテロ環基が好ましく、中でもアリール基が好ましく、フェニ

ル基が更に好ましい。Scの親油性は、上記一般式(IIa)ないし(IIh)で表されたカプラーと同様に目的に応じて任意に選ばれるが、本発明の効果を最大限に発揮するためにはScの炭素数の総和は好ましくは6~50、より好ましくは6~30、更に好ましくは6~20である。Scがカップリング反応により発色現像主薬酸化体をスカベンジするものである時には、該Scは実質的に無色のカプラー残基であり、前述の流出性色素形成カプラー、漂白性色素形成カプラー及び反応活性点に非離脱性の置換基を有し色素を形成しないHelssカプラー等を利用することができる。

一般式(II)の表す具体的化合物としては、例えば英国特許第1546837号明細書、特開昭52-150631号、同57-111536号、同57-111537号、同57-138636号、同60-185950号、同60-203943号、同60-213944号、同60-214358号、同61-53643号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号、同61-231553号、同61-233741号、同61-236550号、同61-2

36551号、同61-238057号、同61-240240号、同61-249052号、同62-81638号、同62-205346号、同62-287249号公報等に記載されたものがある。

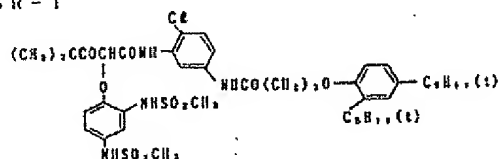
Scとして、酸化還元型スカベンジャーを好ましく用いることができ、この場合には発色現像主薬酸化体を還元することによって発色現像主薬を再利用することができる。

次に一般式(II)で表されるDSR化合物を例示するが、本発明は下記例示化合物に限定されるものではない。

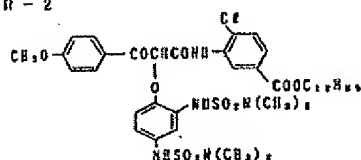
以下余白



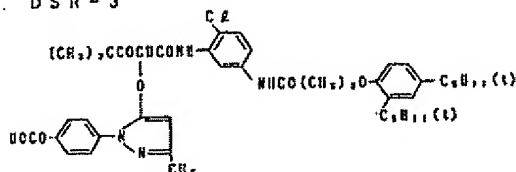
DSR-1



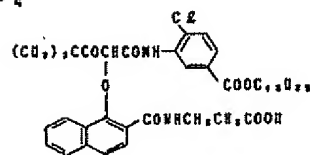
DSR-2



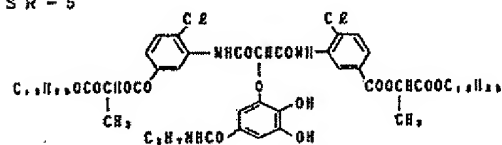
DSR-3



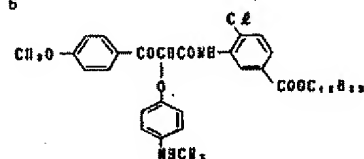
DSR-4



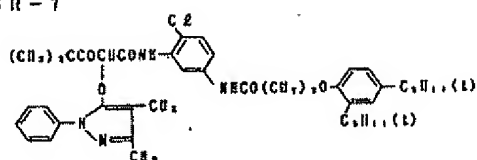
DSR-5



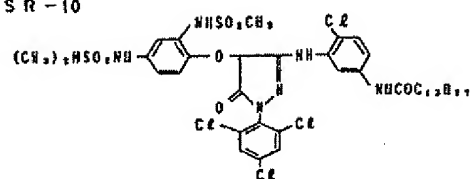
DSR-6



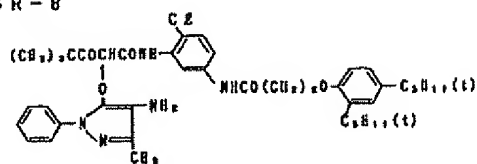
DSR - 7



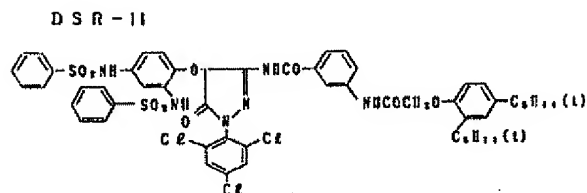
DSR-10



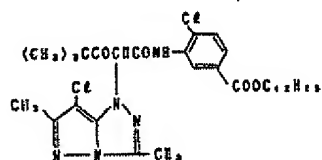
DSR-8



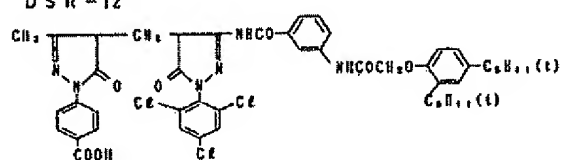
DSR - 11



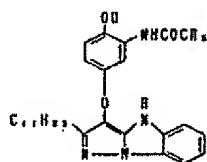
DSR - 9



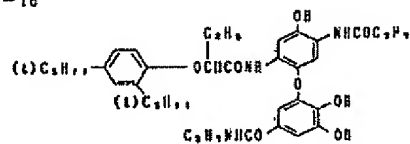
DSR - 12



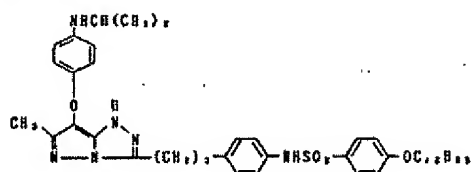
DSR - 13



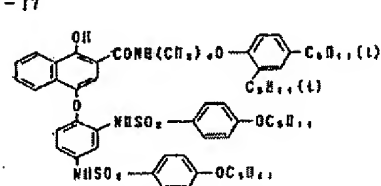
D S R - 16



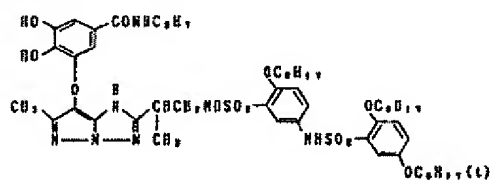
DSR-14



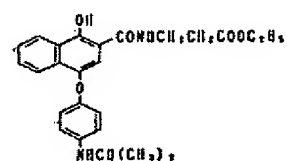
DSR - 17



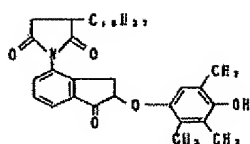
DSR - 15



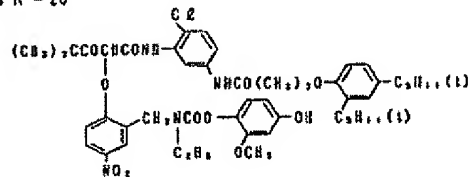
D S R - 18



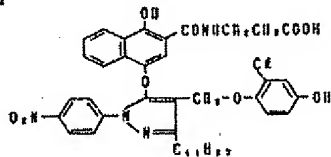
DSR-19



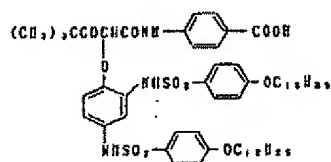
DSR-20



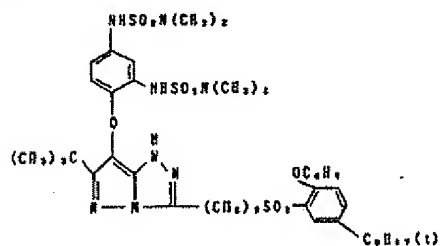
DSR-21



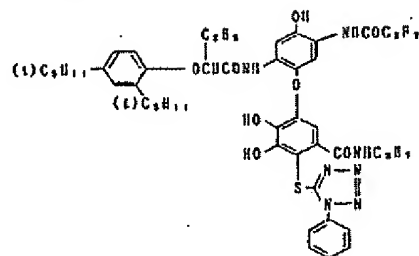
DSR-24



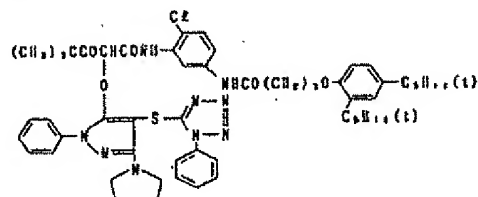
DSR-25



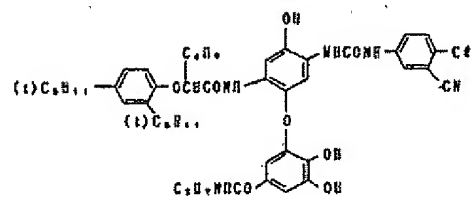
DSR-22



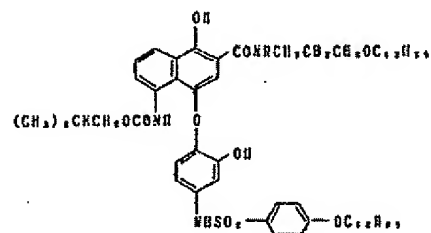
DSR-23



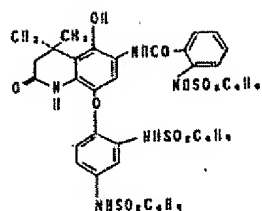
DSR-26



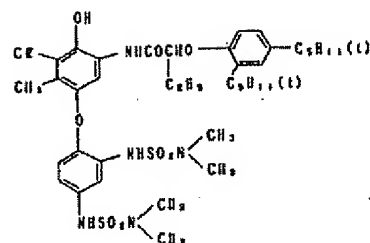
DSR-27



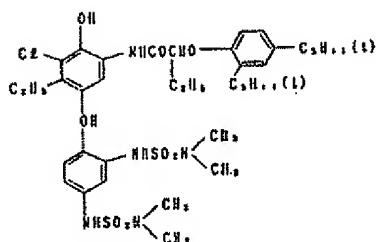
DSR-28



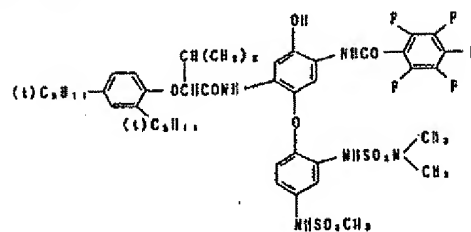
DSR-30



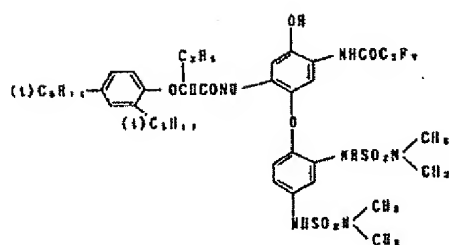
DSR-29



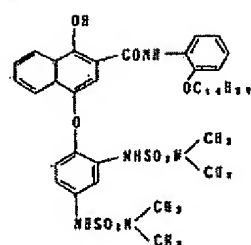
DSR-31



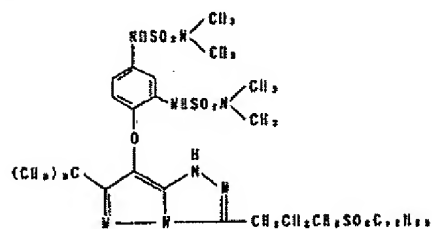
DSR-32



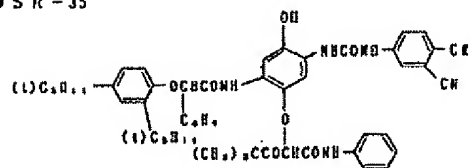
DSR-34



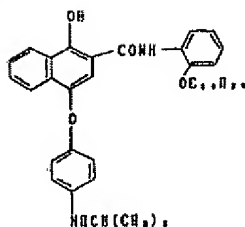
DSR-33



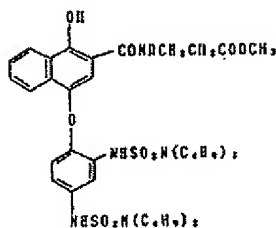
DSR-35



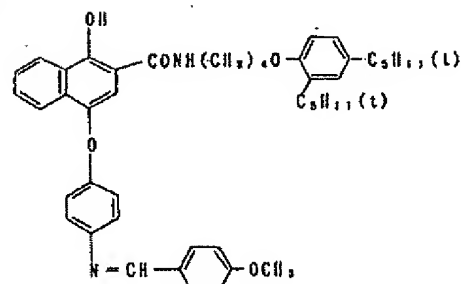
DSR-36



DSR-37



DSR-38



本発明の感光材料において、DSR化合物は、親水性保護コロイド層のいずれか任意の少なくとも1層に含有されるものであり、従って感光性ハロゲン化銀乳剤層及び／または非感光性の写真構成層に添加することができるが、感光性ハロゲン化銀乳剤層に添加するのが好ましい。

本発明において、DSR化合物は、同一層に2種以上含ませることができる。また同じDSR化合物を異なる2つ以上の層に含ませてもよい。

これらのDSR化合物は、乳剤層に含有させる。

場合、一般に乳剤層中の銀1モル当たり $2 \times 10^{-4}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-3}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モルを用いる。

また、非感光性層に含有させる場合には、乳剤層に隣接する層に含有させるのが好ましいが、この場合は隣接する乳剤層中の銀1モル当たり上記の量とすることが好ましい。

これらのDSR化合物を本発明の感光材料を構成するハロゲン化銀乳剤層中または他の写真構成層塗布液中に含有せしめるには、該DSR化合物がアルカリ可溶性である場合には、アルカリ性溶液として添加してもよく、油溶性である場合には、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,801,170号、同第2,801,171号、同第2,272,191号及び同第2,304,940号各明細書に記載の方法に従って、DSR化合物を高沸点溶媒に、必要に応じて低沸点溶媒を併用して溶解し、微粒子状に分散してハロゲン化銀乳剤に添加するのが好ましい。

上記のDSR化合物は、特開昭57-138638号、同57-155537号、同57-171334号、同58-111941号、

同61-53643号、同61-84646号、同61-86751号、同61-102646号、同61-102647号、同61-107245号、同61-113060号等に記載された方法によって合成することができる。

以下余白



本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができるが、特に臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀であることが好ましい。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子を作った後、成長させてもよい。種粒子を作る方法と成長させる方法は同じであっても異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内のpH及び/またはpAgをコントロールしつつ逐次同時に添加することにより生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近い

ハロゲン化銀粒子が得られる。ハロゲン化銀粒子の形成の任意の工程でコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

ハロゲン化銀粒子の成長時にアンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。

ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び/または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）、ロジウム塩（錯塩を含む）及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び/または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元剤の雰囲気におくことにより、粒子内部及び/または粒子表面に還元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー（

Research Disclosure, 以下RDと略す）17643号II項に記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形をもつものでもよい。これらの粒子において、(100)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。また、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀粒子サイズとしては、好ましくは0.05~30 $\mu$ m、より好ましくは0.1~20 $\mu$ mのものを用いる。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布

を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤（多分散乳剤と称する）を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤（単分散乳剤と称する。ここでいう単分散乳剤とは、粒径の分布の標準偏差を平均粒径で割ったときに、その値が0.20以下のものをいう。ここで粒径は球状のハロゲン化銀の場合は、その直径を、球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を示す。）を単独または数種類混合してもよい。また、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の金属化合物を用いる金属増感法などを単独または組み合わせる用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長



域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増感色素と共に、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

増感色素としては、例えば、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、スチリル色素及びヘミオキサノール色素等を用いることができる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアン色素、及び複合メロシアン色素である。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、または写真性能を安定に保つことを目的として、化学熟成中、化学熟成の終了及び／または化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

ハロゲン化銀乳剤のバインダー（または保護コ

ロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー（または保護コロイド）分子を架橋させ、膜強度を高める硬膜剤を1種または2種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は、処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜できる量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

例えばアルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2, 3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1, 3, 5-トリアクロイル-

ヘキサヒドロ-5-トリアジン、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-5-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）などを単独または組み合わせて用いることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／または他の親水性コロイド層には、柔軟性を高める目的で可塑剤を添加できる。好ましい可塑剤は、R D 17 643 号のⅧ項のAに記載の化合物である。

感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層には、寸度安定性の改良などを目的として、水不溶性または難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくは組み合わせ、またはこれらとアクリル酸、メ

タクリル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを単独成分とするポリマーを用いることができる。

感光材料の乳剤層には、発色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤（例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カブラーが用いられる。該色素形成カブラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カブラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カブラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カブラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これら色素合成カブラーは分子中にバラスト基

と呼ばれるカプラーを非拡散化する、炭素数8以上の基を有することが望ましい。また、これら色素形成カプラーは1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある4等量性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけでよい2等量性のどちらでもよい。色素形成カプラーには色補正の効果をもっているカラードカプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像抑制剤、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が包含される。これらの内、現像に伴って現像抑制剤を放出し、画像の鮮鋭性や画像の粒状性を改良するカプラーはD I Rカプラーと呼ばれる。D I Rカプラーに代えて、現像主薬の酸化体とカップリング反応し無色の化合物を生成すると同時に現像抑制剤を放出するD I R化合物を用いてもよい。

用いられるD I Rカプラー及びD I R化合物に

は、カップリング位には直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が2価基を介してカップリング位に結合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等により抑制剤が放出されるように結合したもの(タイミングD I Rカプラー及びタイミングD I R化合物と称する)が含まれる。また、抑制剤も離脱後拡散性のものと、それほど拡散性を有していないものを、用途により単独でまたは併用して用いることができる。芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カプラー(競合カプラーとも言う)を色素形成カプラーと併用して用いることができる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びビバイルアセトアニリド系化合物は有利である。

用い得る黄色発色カプラーの具体例は例えば、

米国特許2,875,057号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,868号、西独出願公開2,219,917号、同2,261,361号、同2,414,006号、英国特許1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-20133号、同48-73147号、同50-6341号、同50-87650号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同51-102636号、52-82424号、同52-115219号、同58-95346号等に記載されたものである。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、公知の5-ピラズロン系カプラー、ピラズロベンツイミダゾール系カプラー、ピラズロトリアゾール等ピアゾアゾール系カプラー、間鎖アシルアセトニトリル系カプラー、インダズロン系カプラー等を用いることができる。

用い得るマゼンタ発色カプラーの具体例は、例えば米国特許2,600,788号、同2,983,608号、同3,062,653号、同3,127,269号、同3,311,476号、同3,419,391号、同3,519,429号、同3,558,319

号、同3,582,322号、同3,615,506号、同3,834,908号、同3,891,445号、西独特許1,810,464号、西独特許出願(OLS)2,408,665号、同2,417,945号、同2,418,959号、同2,424,467号、特公昭40-6031号、特開昭49-74027号、同49-74028号、同49-129538号、同50-60233号、同50-159336号、同51-20826号、同51-26541号、同52-42121号、同52-58922号、同53-55122号、特開昭55-110943号等に記載のものが挙げられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カプラー、カラードカプラー、D I Rカプラー、D I R化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等のうち、疎水性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に応じ

て低沸点及び／または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド液中に添加すればよい。分散液または分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

高沸点溶媒としては現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタル酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点150℃以上の有機溶媒が用いられる。

高沸点溶媒と共に、またはその代わりに低沸点または水溶性有機溶媒を使用できる。低沸点の実質的に水に不溶の有機溶媒としては、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等がある。

感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いることができる。好ましく用いることのできる化合物はR D 17643 号のⅧ項Jに記載のものである。

感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層は、感光材料が摩擦等で帯電することに起因する放電によりカブリ防止及び画像の紫外線による劣化を防止するために、紫外線吸収剤を含んでもよい。

感光材料の保存中にホルマリンによるマゼンタ色素形成カブラー等の劣化を防止するために、感光材料にホルマリンスカンベンジャー用いることができる。

感光材料の親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤等を含有させる場合に、それらはカチオン性ポリマー等の媒染剤によって媒染されてもよい。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／またはその他の親水性コロイド層に現像促進剤、現像遅延剤等の現像性を変化させる化合物や、漂白促進剤を添加できる。現像促進剤として好ましく用いる

色素形成カブラー、D I Rカブラー、カラーカブラー、D I R化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等がカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

疎水性化合物を低沸点溶媒単独または高沸点溶媒と併用して溶媒に溶かし、機械的または超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を用いることができる。

感光材料の乳剤層間（同一感色性層間及び／または異なった感色性層間）で、現像主薬の酸化体または電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために、色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を隣接乳剤層に設けて、該中間層に含有させてもよい。

ことのできる化合物は、R D 17643 号のX X I 項B～D項記載の化合物であり、現像遅延剤は同17643 号のX X I 項E項記載の化合物である。現像促進、その他の目的で白黒現像主薬及び／またはそのブレカーサーを用いてよい。

写真感光材料の乳剤層は、感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、ポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミン等の誘導体、チオエーテル化合物、チオモルホリン類、4級アンモニウム化合物、ウレクソン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体を含んでもよい。

感光材料には、白地の白さを強調すると共に白地部の着色を目立たせない目的で、蛍光増白剤を用いることができる。蛍光増白剤として好ましく用いることのできる化合物R D 17643 号のV項に記載されている。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／または乳剤

層中には、現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、アゾ染料等を挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／またはその他の親水性コロイド層に、感光材料の光沢の低減、加筆性の改良、感光材料相互のくっつき防止等を目的として、マット剤を添加できる。マット剤としては任意のものが用いられるが、たとえば、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、二酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体及びそれらエステル、ポリビニル樹脂、ポリカーボネートならびにスチレンの重合体及びその共重合体などが挙げられる。マット剤の粒径は0.05～10  $\mu\text{m}$  のものが好ましい。添加する量は1～300  $\text{mg}/\text{m}^2$  が好ましい。

感光材料には滑り摩擦を低減させるために滑剤

を添加できる。

感光材料に、帯電防止を目的とした非電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を積層してない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び／または支持体に対して乳剤層が積層されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられるもよい。好ましく用いられる帯電防止剤はR D 17643号X IIIに記載されている化合物である。

感光材料の写真乳剤層及び／または他の親水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止、写真特性（現像促進、硬膜化、増感等）改良等を目的として、種々の界面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料に用いられる支持体には、 $\alpha$ -オレフィンポリマー（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ブテン共重合体）等をラミネートした紙、合成紙等の可塑性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成または

合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可塑性支持体、ガラス、金属、陶器などか含まれる。

感光材料は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等に施した後、直接にまたは支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩擦性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性、及び／またはその他の特性を向上するための1層以上の下塗層を介して、塗布されてもよい。

感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させるために増粘剤を用いてもよい。また、例えば硬膜剤の如く、反応性が早いために予め塗布液中に添加すると塗布する前にゲル化を起こすようなものについては、スタチックミキサー等を用いて塗布直前に混合するのが好ましい。

塗布法としては、2種以上の層を同時に塗布することのできるエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用であるが、目的によってはバケット塗布も用いられる。また、

塗布速度は任意に選ぶことができる。

界面活性剤としては、特に限定しないが、例えばサポニン等の天然界面活性剤、アルキレンオキシド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ビリジンその他の複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル、燐酸エステル等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類等の両性界面活性剤を添加してもよい。また、同様の目的のために、弗素系界面活性剤を使用することも可能である。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、カラー写真処理を行う。

カラー処理は、発色現像処理工程、漂白処理工程、定着処理工程、水洗処理工程及び必要に応じて安定化処理工程を行うが、漂白液を用いた処理工程と定着液を用いた処理工程の代わりに、1浴

漂白定着液を用いて、漂白定着処理工程を行うこともできるし、発色現像、漂白、定着を1浴で行うことができる1浴現像漂白定着処理液を用いたモノバス処理工程を行うこともできる。

これらの処理工程に組み合わせて前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程等を行ってもよい。これら処理において発色現像処理工程の代わりに発色現像主薬またはそのプレカーサーを感光材料中に含有させておき現像処理をアクチベーター液で行うアクチベーター処理工程を行ってもよいし、そのモノバス処理にアクチベーター処理を適用することができる。これらの処理中、代表的な処理を次に示す。(これらの処理は最終工程として、水洗処理工程、水洗処理工程及び安定化処理工程のいずれかを行う。)

- ・発色現像処理工程－漂白処理工程－定着処理工程
- ・発色現像処理工程－漂白定着処理工程
- ・前硬膜処理工程－発色現像処理工程－停止定着処理工程

酸、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等を用いることができる。

これらの化合物は一般に発色現像液1ℓについて通常好ましくは約0.1～30gの濃度、更に好ましくは、発色現像液1ℓについて約1～15gの濃度で使用する。0.1gよりも少ない添加量では十分な発色濃度が得られないことがある。

上記アミノフェノール系現像剤としては、例えばo-アミノフェノール、p-アミノフェノール、5-アミノ-2-ヒドロキシトルエン、2-アミノ-3-ヒドロキシトルエン、2-ヒドロキシ-3-アミノ-1, 4-ジメチルベンゼン等が含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミン系発色現像液は、N, N-ジアルキル-p-フェニレンジアミン化合物であり、アルキル基及びフェニル基は置換されていても、あるいは置換されていなくてもよい。その中でも特に有用な化合物例としてはN, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N-メチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N, N-

ジエチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)-トルエン、N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩、N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノアニリン、4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-(2-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン-p-トルエンスルホン酸塩等を挙げることができる。

・発色現像処理工程－水洗処理工程－捕捉発色現像処理工程－停止処理工程－漂白処理工程－定着処理工程

・アクチベーター処理工程－漂白定着処理工程

・アクチベーター処理工程－漂白処理工程－定着処理工程

・モノバス処理工程

処理温度は通常、好ましくは10℃～65℃の範囲に選ばれるが、65℃を超える温度としてもよい。より好ましくは25℃～45℃で処理される。

発色現像液は、一般に発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液からなる。発色現像主薬は通例は芳香族第1級アミン発色現像主薬であり、アミノフェノール系及びp-フェニレンジアミン系誘導体が含まれる。これらの発色現像主薬は有機酸及び無機酸の塩として用いることができ、例えば塩酸

塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等を用いることができる。

また、上記発色現像主薬は単独であるいは2種以上併用して用いてもよい。更にまた、上記発色現像主薬はカラー写真材料中に内蔵されていてもよい。この場合、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像液の代わりにアルカリ液(アクチベーター液)で処理することも可能であり、アルカリ液処理の後、直ちに漂白定着処理される。

本発明に用いる発色現像液は、現像液に通常用いられるアルカリ剤、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナト

リウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウムまたは硼砂等を含むことができ、更に種々の添加剤、例えばベンジルアルコール、ハロゲン化アルカリ金属、例えば、臭化カリウム、または塩化カリウム等、あるいは現像調節剤として例えばシトラジン酸等、保恒剤としてヒドロキシルアミンまたは亜硫酸塩等を含有してもよい。更に各種消泡剤や界面活性剤を、またメタノール、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド等の有機溶剤等を適宜含有せしめることができる。

本発明に用いる発色現像液のpHは通常好ましくは7以上であり、より好ましくは約9~13である。

また、本発明に用いられる発色現像液には必要に応じて酸化防止剤としてジエチルヒドロキシアミン、テトロン酸、テトロンイミド、2-アミノエタノール、ジヒドロキシアセトン、芳香族第2アルコール、ヒドロキサム酸、ペントースまたはヘキソース、ピロガロール-1、3-ジメチル

エーテル等が含有されていてもよい。

本発明に用いる発色現像液中には、金属イオン封鎖剤として、種々のキレート剤を併用することができる。例えば、該キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸等のアミノポリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸等の有機ホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)もしくはエチレンジアミン四リン酸等のアミノポリホスホン酸、クエン酸もしくはグリコン酸等のオキシカルボン酸、2-ホスホノブタン1, 2, 4-トリカルボン酸等のホスホノカルボン酸、トリポリリン酸もしくはヘキサメタリン等のポリリン酸等、ポリヒドロキシ化合物等が挙げられる。

漂白処理工程は、前述したように定着処理工程と同時にも行われてもよく、個別に行われてもよい。漂白剤としては有機酸の金属錯塩が用いられ、例えばポリカルボン酸、アミノポリカルボン酸または蔞酸、クエン酸等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものが用いられる。上

記の有機酸のうちでも最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらの具体例としてはエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン-N-( $\beta$ -オキシエチル)-N, N'-三酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシンクエン酸(または酒石酸)、エチルエーテルジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、フェニレンジアミン四酢酸等を挙げることができる。

これらのポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。これらの漂白剤は通常好ましくは5~450g/l、より好ましくは20~250g/lで使用される。

漂白液には前記の如き漂白剤以外に、必要に応じて保恒剤として亜硫酸塩を含有する組成の液が適用される。また、エチレンジアミンテトラ酢酸

鉄(III)錯塩漂白剤を含み、臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を多量に添加した組成からなる漂白液であってもよい。前記ハロゲン化物としては、臭化アンモニウムの他に塩化水素酸、臭化水素酸、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化アンモニウム等も使用することができる。

漂白液には、特開昭46-280号、特公昭45-8506号、同46-556号、ベルギー特許第770,910号、特公昭45-8836号、同53-9854号、特開昭54-71634号及び同49-42349号等に記載されている種々の漂白促進剤を添加することができる。

漂白液のpHは通常2.0以上で用いられるが、一般に好ましくは4.0~9.5で使用され、望ましくは4.5~8.0で使用され、最も好ましくは5.0~7.0である。

定着液は一般に用いられる組成のものを使用することができる。定着剤としては通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の錯塩を形成する化合物、例えば、チオ硫酸カ

リウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムの如きチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル等がその代表的なものである。これらの定着剤は通常5g/l以上、溶解できる範囲の量で使用するが、一般に好ましくは70~250g/lで使用される。尚、定着剤はその一部を漂白槽中に含有することができるし、逆に漂白剤の一部を定着槽中に含有することもできる。

尚、漂白液及び/または定着液には硼酸、硼砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種pH緩衝剤を単独であるいは2種以上組み合わせて含有せしめることができる。更にまた、各種の螢光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤を含有せしめることもできる。またヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸付加物等の保恒剤、アミノポリカルボン

酸等の有機キレート化剤あるいはニトロアルコール、硝酸塩等の安定剤、水溶性アルミニウム塩のごとき硬膜剤、メタノール、ジメチルスルホアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒等を適宜含有せしめることができる。

定着液のpHは通常3.0以上で用いられるが、一般に好ましくは4.5~10で使用され、望ましくは5~9.5で使用され、最も好ましくは6~9である。

漂白定着液に使用される漂白剤として上記漂白処理工程に記載した有機酸の金属錯塩を挙げることができ、好ましい化合物及び処理液における濃度も上記漂白処理工程における同じである。

漂白定着液には前記の如き漂白剤以外にハロゲン化銀定着剤を含有し、必要に応じて保恒剤として亜硫酸塩を含有する組成の液が適用される。また、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩漂白剤と前記のハロゲン化銀定着剤の他の臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を少量添加した組成からなる漂白定着液、あるいは逆に臭化アンモニウム

の如きハロゲン化物を多量に添加した組成からなる漂白定着液、更にはエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩漂白剤と多量の臭化アンモニウムの如きハロゲン化物との組み合わせからなる組成の特殊な漂白定着液等も用いることができる。前記ハロゲン化物としては、臭化アンモニウムの他に塩化水素酸、臭化水素酸、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化アンモニウム等も使用することができる。

漂白定着剤に含有させることができるハロゲン化銀定着剤として上記定着処理工程に記載した定着剤を挙げることができる。定着剤の濃度及び漂白定着液に含有させることができるpH緩衝剤その他の添加剤については上記定着処理工程における同じである。

漂白定着液のpHは通常4.0以上で好ましく用いられるが、一般には、5.0~9.5で使用されるのがより好ましく、望ましくは6.0~8.5で使用され、最も好ましくは6.5~8.5である。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は、特に記載のない限り1㎡当たりのグラム数を示す。また、ハロゲン化銀コロイド銀は銀に換算して示した。

#### 実施例1

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真要素試料1を作成した。

#### 試料-1 (比較)

##### 第1層: ハレーション防止層(HC-1)

黒色コロイド銀	0.20
UV吸収剤 (UV-1)	0.20
カラーダカブラー(CC-1)	0.05
カラーダカブラー(CM-1)	0.05
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.20
ゼラチン	1.5

##### 第2層: 中間層(IL-1)

UV吸収剤 (UV-1)	0.01	増感色素 (SD-1)	
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.01		$2.0 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
ゼラチン	1.5	増感色素 (SD-2)	
第3層: 低感度赤感性乳剤層 (RL)			$2.0 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
沃臭化銀乳剤 (Em-1)	0.8	増感色素 (SD-3)	
沃臭化銀乳剤 (Em-2)	0.8		$0.1 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
増感色素 (SD-1)		シアソカブラー (C-A)	0.20
	$2.5 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	シアソカブラー (C-B)	0.05
増感色素 (SD-2)		カラードシアソカブラー (CC-1)	
	$2.5 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)		0.015
増感色素 (SD-3)		DIR化合物 (D-1)	0.05
	$0.5 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	高沸点溶媒 (Oil-1)	0.2
シアソカブラー (C-A)	1.0	ゼラチン	1.5
カラードシアソカブラー (CC-1)		第5層: 中間層 (IL-2)	
	0.05	ゼラチン	0.5
DIR化合物 (D-1)	0.002	第6層: 低感度緑感性乳剤層 (GL)	
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.5	沃臭化銀乳剤 (Em-1)	1.0
ゼラチン	1.5	増感色素 (SD-4)	
第4層: 高感度赤感性乳剤層 (RH)			$5 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
沃臭化銀乳剤 (Em-3)	2.0	増感色素 (SD-5)	
	$1 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	マゼンタカブラー (M-3)	0.15
マゼンタカブラー (M-1)	0.1	カラードマゼンタカブラー (CM-2)	
マゼンタカブラー (M-4)	0.2		0.05
カラードマゼンタカブラー (CM-1)		DIR化合物 (D-3)	0.01
	0.01	高沸点溶媒 (Oil-3)	0.5
DIR化合物 (D-3)	0.02	ゼラチン	1.0
DIR化合物 (D-4)	0.020	第9層: イエローフィルター層 (YC)	
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.3	黄色コロイド銀	0.1
ゼラチン	1.0	色汚染防止剤 (SC-1)	0.1
第7層: 中間層 (IL-3)		高沸点溶媒 (Oil-3)	0.1
ゼラチン	0.8	ゼラチン	0.8
第8層: 高感度緑感性乳剤層 (GH)		第10層: 低感度青感性乳剤層 (BL)	
沃臭化銀乳剤 (Em-3)	1.3	沃臭化銀乳剤 (Em-1)	0.25
増感色素 (SD-6)		沃臭化銀乳剤 (Em-2)	0.25
	$1.5 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	増感色素 (SD-10)	
増感色素 (SD-7)			$7 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)
	$2.5 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	イエローカブラー (Y-A)	0.5
増感色素 (SD-8)		イエローカブラー (Y-B)	0.1
	$0.5 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	かみり防止剤 AF-1 (比較の	
マゼンタカブラー (M-2)	0.05	メルカプト化合物)	表-1に示す量



DIR化合物 (D-2)	0.01
高沸点溶媒 (O12-3)	0.3
ゼラチン	1.0
第11層：高感度青感性乳剤層 (BH)	
沃臭化銀乳剤 (Em-4)	0.4
沃臭化銀乳剤 (Em-1)	0.4
増感色素 (SD-9)	
$1 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	
増感色素 (SD-10)	
$3 \times 10^{-4}$ (モル/銀1モル)	
イエローカプラー (Y-A)	0.30
イエローカプラー (Y-B)	0.05
かぶり防止剤AF-1 (比較のメルカプト化合物)	表-1に示す量
高沸点溶媒 (O12-3)	0.15
ゼラチン	1.1
第12層：第1保護層 (PRO-1)	
微粒子沃臭化銀乳剤	
平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ AgI 2モル%	0.4
UV吸収剤 (UV-1)	0.10

UV吸収剤 (UV-2)	0.05
高沸点溶媒 (O12-1)	0.1
高沸点溶媒 (O11-4)	0.1
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.5
ホルマリンスカベンジャー (HS-2)	0.2
ゼラチン	1.0
第13層：第2保護層 (PRO-2)	
界面活性剤 (SU-1)	0.005
アルカリ可溶性マツト化剤 (平均粒径 $2 \mu\text{m}$ )	0.05
ポリメチルメタクリレート (平均粒径 $3 \mu\text{m}$ )	0.05
滑り剤 (WAX-1)	0.04
ゼラチン	0.6

尚各層には上記組成物の他に、塗布助剤 Su-2、分散助剤 Su-3、硬膜剤 H-1 及び H-2、安定剤 ST-1 を添加した。

上記の試料作成に用いた乳剤は、下記のとおり

である。

Em-1	平均粒径 $0.46 \mu\text{m}$ , 平均沃化銀含有率… 7.0モル%, 単分散性 (分布の広さ14%) の表面 低沃化銀 (2モル%) 含有型乳剤
Em-2	平均粒径 $0.30 \mu\text{m}$ , 平均沃化銀含有率… 2.0モル%, 単分散性 (分布の広さ14%) で表面 臭化銀含有型乳剤
Em-3	平均粒径 $0.81 \mu\text{m}$ , 平均沃化銀含有率… 7.0モル%, 単分散性 (分布の広さ14%) の表面 低沃化銀 (1.0モル%) 含有型乳剤
Em-4	平均粒径 $0.95 \mu\text{m}$ , 平均沃化銀含有率… 8.0モル%, 単分散性 (分布の広さ14%) の表面 低沃化銀 (0.5モル%) 含有型乳剤

分布の広さ =  $\frac{\text{標準偏差}}{\text{平均粒径}} \times 100$  である。

尚乳剤 Em-1 ~ Em-4 は、チオ硫酸ナトリウム (ハイポ)、塩化銀酸及びチオシアン酸アン

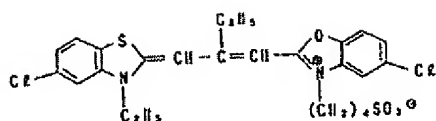
モニウムを用いて最適な化学増感を行った。

また、上記試料に用いた化合物は、下記のとおりである。

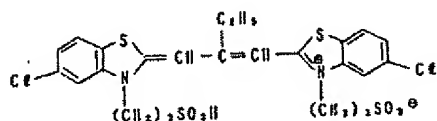
以下余白



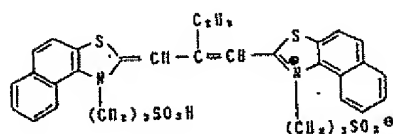
SD-1



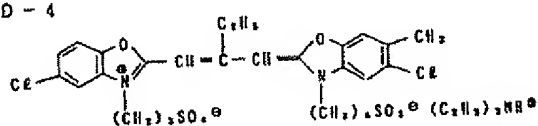
SD-2



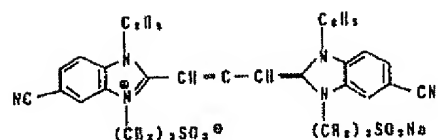
SD-3



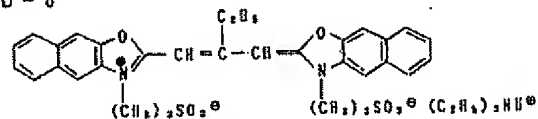
SD-4



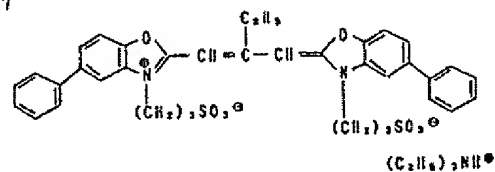
SD-5



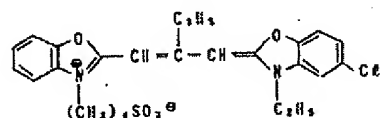
SD-6



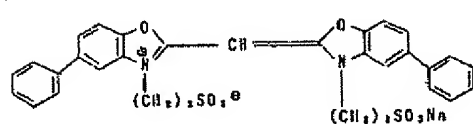
SD-7



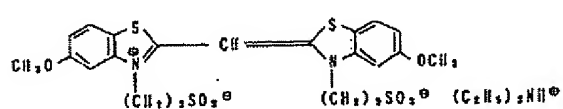
SD-8



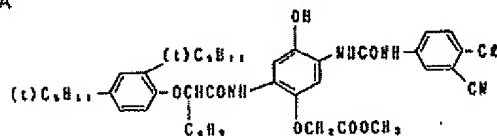
SD-9



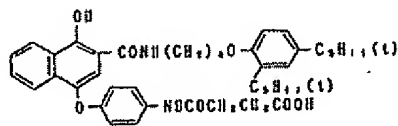
SD-10



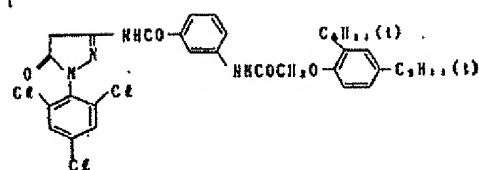
C-A



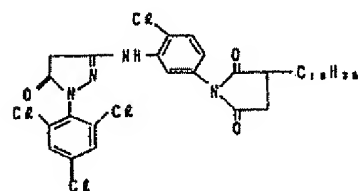
C-B



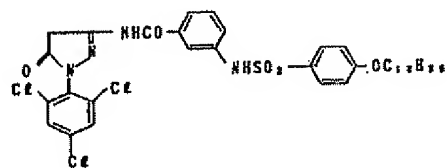
M-1



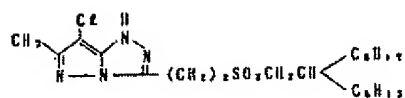
M-2



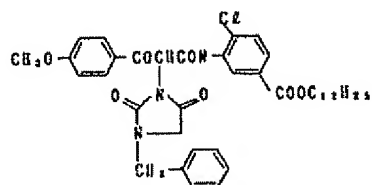
M-3



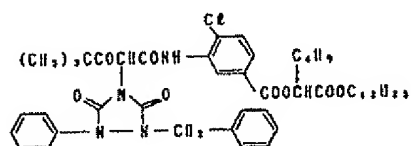
M-4



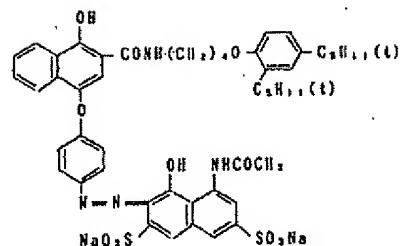
Y-A



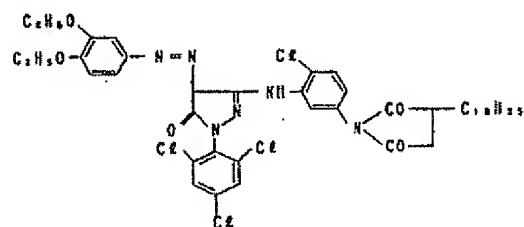
Y-B



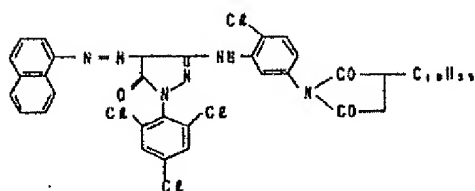
CC-1



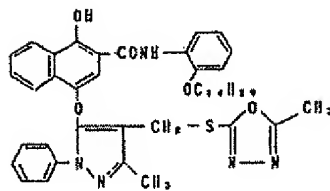
CM-1



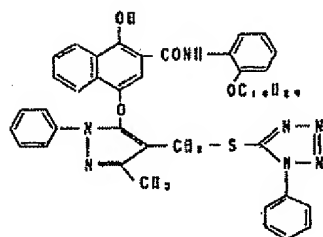
CM-2



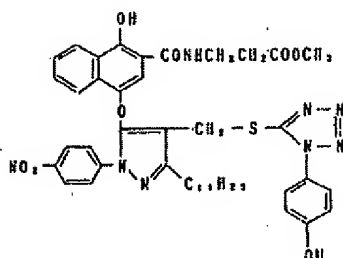
D-2



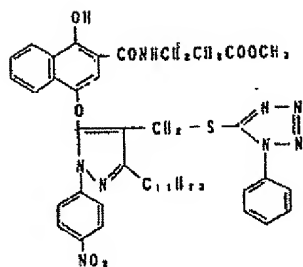
D-1



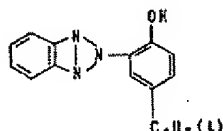
D-3



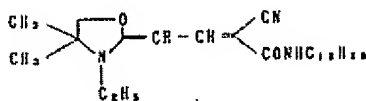
D-4



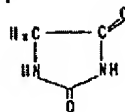
UV-1



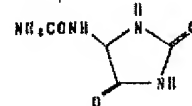
UV-2



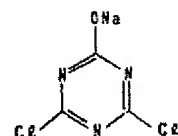
HS-1



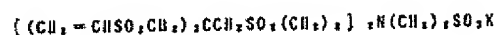
HS-2



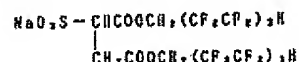
H-1



H-2



Su-1



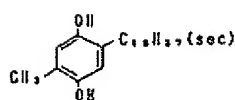
Su-2



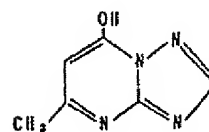
Su-3



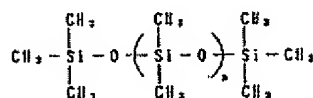
SC-1



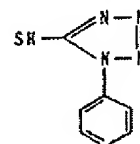
ST-1



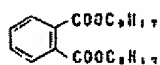
WAX-1



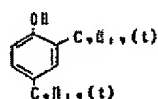
AF-1



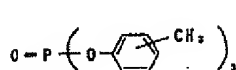
OIL-1



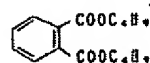
OIL-2



OIL-3



OIL-4



次に、上記試料の第10層及び第11層に含有させたAF-1及びY-A、Y-Bについて、表-1に示すような組み合わせで、一般式(1)で表されるメルカプト化合物及びDSR化合物を用いて、試料2~10を作成した。

また、第8層について、表-2に示すようにAF-1または一般式(1)で表されるメルカプト化合物を用いるとともに、M-2、M-3について表-2に示すような組み合わせでDSR化合物を用いて、試料11~19を作成した。

同様に、第4層について、表-3に示すような

組み合わせとし、試料20~29を作成した。

以下余白

以下余白

表 - 1

試料 No.	第 10 層				第 11 層				本発明・ 比較の別	
	メルカプト化合物		カブラー・DSR化合物		メルカプト化合物		カブラー・DSR化合物			
	化 合 物	添 加 量 g/gA AgX	化 合 物	添 加 量 g/ml	化 合 物	添 加 量 g/gA AgX	化 合 物	添 加 量 g/ml		
1	AF-1	$1.6 \times 10^{-4}$	Y-A	0.5	AF-1	$1.6 \times 10^{-4}$	Y-A	0.30	比 較	
			Y-B	0.1				Y-B		0.05
2	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.5	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.30	比 較	
			Y-B	0.1				Y-B		0.05
3	AF-1	$1.6 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	AF-1	$1.6 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	比 較	
			Y-B	0.09				Y-B		0.045
			DSR-2	0.05				DSR-2		0.03
4	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	本 発 明	
			Y-B	0.09				Y-B		0.045
			DSR-1	0.05				DSR-1		0.03
5	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	本 発 明	
			Y-B	0.09				Y-B		0.045
			DSR-2	0.05				DSR-2		0.03

表 - 1 (つづき)

試料 No.	第 10 層				第 11 層				本発明・ 比較の別
	メルカプト化合物		カブラー・DSR化合物		メルカプト化合物		カブラー・DSR化合物		
	化合物	添加量 モル/モルAgX	化合物	添加量 g/㎡	化合物	添加量 モル/モルAgX	化合物	添加量 g/㎡	
6	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	本発明
			Y-B	0.09			Y-B	0.045	
			DSR-5	0.06			DSR-5	0.035	
7	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	本発明
			Y-B	0.09			Y-B	0.045	
			DSR-6	0.05			DSR-6	0.03	
8	(1)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	(1)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	本発明
			Y-B	0.09			Y-B	0.045	
			DSR-6	0.05			DSR-6	0.03	
9	(16)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	(16)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	本発明
			Y-B	0.09			Y-B	0.045	
			DSR-6	0.05			DSR-6	0.03	
10	(38)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.45	(38)	$1.0 \times 10^{-4}$	Y-A	0.27	本発明
			Y-B	0.09			Y-B	0.045	
			DSR-6	0.05			DSR-6	0.03	

表 - 2

試料 No.	第 8 層				本発明・ 比較の別
	メルカプト化合物		カブラー・DSR化合物		
	化合物	添 加 量 mg/100gX	化 合 物	添 加 量 g/ml	
11	AP-1	$1.6 \times 10^{-4}$	M-2	0.04	比 較
			M-3	0.13	
			DSR-25	0.02	
12	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-2	0.04	本 発 明
			M-3	0.13	
			DSR-25	0.02	
13	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-4	0.13	本 発 明
			DSR-25	0.02	
14	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-4	0.13	本 発 明
			DSR-10	0.02	
15	(1)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-4	0.13	本 発 明
			DSR-25	0.02	
16	(16)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-4	0.13	本 発 明
			DSR-25	0.02	

表 - 2 (つづき)

試料 No.	第 8 層				本発明 比較例
	メルカプト化合物		カブラー・DSR化合物		
	化合物	添加量 mg/kgX	化合物	添加量 g/m <sup>2</sup>	
17	(24)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-4	0.13	本発明
			DSR-25	0.02	
18	(33)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-4	0.13	本発明
			DSR-25	0.02	
19	(38)	$1.0 \times 10^{-4}$	M-4	0.13	本発明
			DSR-25	0.02	

表 - 3

試料 No.	第 4 層				本発明・ 比較の別
	メルカプト化合物		カプラー・DSR化合物		
	化合物	添 加 量 wt%/tBAgX	化 合 物	添 加 量 g/m <sup>2</sup>	
20	AF-1	$1.6 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	比 較
			C-B	0.05	
			DSR-18	0.02	
21	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-18	0.02	
22	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-30	0.02	
23	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-34	0.02	
24	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-22	0.02	

表 - 3 (つづき)

試料 No.	第 8 層				本発明・ 比較の別
	メルカプト化合物		カプラー・DSR化合物		
	化合物	添 加 量 mg/100gX	化 合 物	添 加 量 g/m <sup>2</sup>	
25	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-26	0.02	
26	(11)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-37	0.02	
27	(16)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-18	0.02	
28	(24)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-18	0.02	
29	(33)	$1.0 \times 10^{-4}$	C-A	0.20	本 発 明
			C-B	0.05	
			DSR-18	0.02	

このようにして作成した各試料-1~29のそれぞれに、白色光を用いてウェッジ露光したのち、下記現像処理(A)を行った。

## 現像処理(A)

処理工程 (38℃)

発色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安定化	1分30秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

## (発色現像液)

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アニリン・硫酸塩	4.75 g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25 g
ヒドロキシルアミン・½硫酸塩	2.0 g

無水炭酸カリウム	37.5 g
臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩 (1水塩)	2.5 g
水酸化カリウム	1.0 g
水を加えて1ℓとする。(pH=10.1)	

## (漂白液)

エチレンジアミン四酢酸鉄	
アンモニウム塩	100.0 g
エチレンジアミン四酢酸2	
アンモニウム塩	10.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g
氷酢酸	10.0 ml

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH=6.0に調整する。

## (定着液)

チオ硫酸アンモニウム	175.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5 g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3 g
水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH=6.0に	

調整する。

(安定液)

ホルマリン (37%水溶液) 1.5 ml

コニグックス (コニカ株式会社製) 7.5 ml

水を加えて1Lとする。

得られた各試料についてカブリ濃度及び相対感度を測定した。

また、現像処理前の各塗布試料を温度40℃、湿度80%RH、及び55℃湿度無調節の強制経時劣化試験を行った後に、各々の試料を白色光露光して前記現像処理(A)で処理し、得られた各試料について、カブリ濃度及び相対感度を測定した。

以上の結果を表-4～6に示す。相対感度はそれぞれ試料-1の感度を100として表した。

ただし、表-4は青色濃度、表-5は緑色濃度、表-6は赤色濃度として測定した結果である。

以下空白



表 - 4

青色濃度

試料 No. 〔本発明・ 比較の別〕	保存なし		40℃ 80%RH 2日保存		55℃湿度無調節 3日保存	
	カブリ 濃度	相対 感度	カブリ 濃度	相対 感度	カブリ 濃度	相対 感度
1 (比較例)	0.27	100	0.38	83	0.37	85
2 (比較例)	0.25	102	0.34	85	0.32	87
3 (比較例)	0.28	105	0.40	85	0.39	88
4 (本発明)	0.12	120	0.14	116	0.20	120
5 (本発明)	0.13	116	0.16	112	0.22	114
6 (本発明)	0.15	115	0.19	110	0.21	113
7 (本発明)	0.14	122	0.19	118	0.22	120
8 (本発明)	0.13	125	0.18	120	0.20	120
9 (本発明)	0.13	118	0.16	115	0.18	115
10 (本発明)	0.16	114	0.18	110	0.21	112

表 - 5

緑色濃度

試料 No. 〔本発明・ 比較の別〕	保存なし		40℃ 80%RH 2日保存		55℃湿度無調節 3日保存	
	カブリ 濃度	相対 感度	カブリ 濃度	相対 感度	カブリ 濃度	相対 感度
1 (比較例)	0.22	100	0.29	72	0.32	77
11 (比較例)	0.24	103	0.27	77	0.30	82
12 (本発明)	0.09	117	0.12	115	0.14	112
13 (本発明)	0.09	115	0.12	113	0.14	110
14 (本発明)	0.10	121	0.13	117	0.15	112
15 (本発明)	0.09	122	0.12	118	0.14	112
16 (本発明)	0.08	118	0.11	115	0.13	110
17 (本発明)	0.08	120	0.12	116	0.15	114
18 (本発明)	0.08	125	0.12	122	0.15	120
19 (本発明)	0.07	120	0.11	117	0.13	115

表 - 6

赤色濃度

試料 No. 〔本発明・ 比較の別〕	保存なし		40℃ 80%RH 2日保存		55℃湿度無調節 3日保存	
	カブリ 濃度	相対 感度	カブリ 濃度	相対 感度	カブリ 濃度	相対 感度
1 (比較例)	0.16	100	0.25	80	0.26	82
20 (比較例)	0.17	102	0.24	83	0.25	85
21 (本発明)	0.07	115	0.13	113	0.14	114
22 (本発明)	0.08	115	0.12	113	0.13	113
23 (本発明)	0.07	120	0.12	117	0.14	116
24 (本発明)	0.06	116	0.11	113	0.14	113
25 (本発明)	0.06	114	0.11	110	0.13	110
26 (本発明)	0.05	118	0.10	112	0.12	110
27 (本発明)	0.07	122	0.11	115	0.12	116
28 (本発明)	0.08	121	0.12	116	0.13	117
29 (本発明)	0.05	120	0.10	114	0.12	115



表-4~6より、DSR化合物及び本発明のメルカプト化合物を使用した本発明の試料-4~10、12~19及び21~29は、いずれも少量でカブリを抑制し、高温または高温保存条件下でのカブリの増大も少なく、感度の減少もほとんどないことがわかる。

またDSR化合物を隣接層に添加しても、同様な結果が得られた。具体的には、上記本発明に係る試料-12における第8層のDSR-25を同量第7層に添加し、第8層にはDSR-25を含まない試料-30を作成し、同様な評価を行ったところ、本発明の効果が得られた。

#### 実施例2

実施例1で作成した試料-1~29を、実施例1と同様にして露光した後、下記現像処理(B)を行った。

#### 現像処理(B)

処理工程(40℃)

発色現像 90秒

漂 白 6分30秒

水 洗 3分15秒  
定 着 6分30秒  
水 洗 3分15秒  
安 定 化 1分30秒  
乾 燥

各処理工程において使用した処理液組成は下記発色現像液以外は処理(A)と同様である。

#### (発色現像液)

4-アミノ-3-メチル-N-

(β-ヒドロキシエチル)アニリ

ン・硫酸塩 11.1 g

無水亜硫酸ナトリウム 4.25 g

ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩 2.0 g

無水炭酸カリウム 30.0 g

臭化ナトリウム 1.3 g

ニトリロ三酢酸・3ナトリウム塩

(1水塩) 2.5 g

水酸化カリウム 1.0 g

水を加えて1ℓとした。(pH=10.2)

得られた各試料についてカブリ濃度及び相対感

度を測定した。結果を表-7~9に示す。

相対感度は、各々試料-1を100とした相対感度で表した。

ただし、表-7は青色濃度、表-8は緑色濃度、表-9は赤色濃度として測定した結果である。

表 - 7  
青 色 濃 度

試 料 No. (本発明・ 比較の別)	カ ブ リ 濃 度	相 対 感 度
1 (比較例)	0.39	100
2 (比較例)	0.37	103
3 (比較例)	0.40	106
4 (本発明)	0.20	125
5 (本発明)	0.19	128
6 (本発明)	0.21	122
7 (本発明)	0.10	121
8 (本発明)	0.18	125
9 (本発明)	0.17	124
10 (本発明)	0.17	118

表 - 8  
緑 色 濃 度

試 料 No. (本発明・ 比較の別)	カ ブ リ 濃 度	相 対 感 度
1 (比較例)	0.28	100
11 (比較例)	0.26	105
12 (本発明)	0.11	128
13 (本発明)	0.10	125
14 (本発明)	0.11	125
15 (本発明)	0.09	130
16 (本発明)	0.12	120
17 (本発明)	0.13	125
18 (本発明)	0.11	126
19 (本発明)	0.10	125

表 - 9  
赤 色 濃 度

試料 (本発明の別)	カブリ濃度	相対感度
1 (比較例)	0.23	100
20 (比較例)	0.21	103
21 (本発明)	0.12	118
22 (本発明)	0.12	117
23 (本発明)	0.13	120
24 (本発明)	0.10	122
25 (本発明)	0.11	124
26 (本発明)	0.13	126
27 (本発明)	0.09	122
28 (本発明)	0.10	118
29 (本発明)	0.13	121

表-7~9より、迅速処理においても、DSR化合物及び本発明のメルカプト化合物を併用した本発明の試料-4~10、12~19及び21~29は、い

ずれもカブリが抑制されていることがわかる。  
(発明の効果)


本発明により迅速処理、特に迅速発色現像処理によるカブリの増加を著しく軽減したハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができ、また、本発明により感度低下を伴わず高温・高湿条件下における保存安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

特 許 出 願 人 コニカ株式会社  
代 理 人 弁 理 士 高 月 亨

## 手 続 補 正 書 (自 発)

平成元年11月7日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第305318号 
2. 発明の名称 迅速処理適性及び保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料


## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127)コニカ株式会社

## 4. 代 理 人

住所 〒102 東京都千代田区二番町11番9号  
ダイアパレス二番町506号氏名 (8397) 弁理士 高 月 亨   
電話 03(221)1922  
FAX 03(221)1924

5. 補正の対象 明細書中、「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容 別紙のとおり

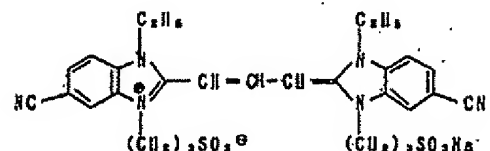
(1) 明細書中、「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。

(2) 同、第6頁下から4行目の「nは0から4を表す。）」を「nは0~4を表し、n≧2のとき各R\*\*は同一でも異なってもよい。）」と補正する。

(3) 同、第12頁の(化合物No.63)の(R\*\*及びその置換位置)の欄の「2、4、6-CH<sub>3</sub>、5-NO<sub>2</sub>」を「2、4、6-CH<sub>3</sub>、5-NO<sub>2</sub>」と補正する。

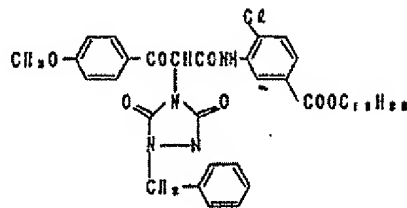
(4) 同、第86頁の化学式「SD-5」を下記のとおり補正する。

SD-5



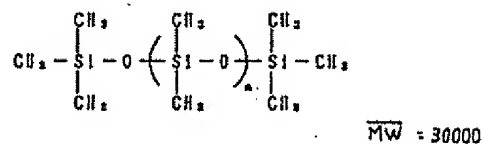
(5) 同、第89頁の化学式「Y-A」を下記のとおり補正する。

Y-A



(6) 同、第95頁の化学式「WAX-1」を下記のとおり補正する。

WAX-1

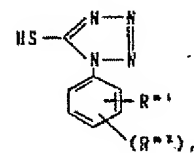


以上

(補正後の特許請求の範囲)

1. 支持体上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を含む親水性保護コロイド層を塗設してなるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(1)で表されるメルカプト化合物の少なくとも1種を含有し、かつ少なくとも1層の親水性保護コロイド層に現像主剤の酸化生成物と反応して該酸化物をスカベンジし得る化合物あるいはその前駆体を放出し得る化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



(式中、 $R^{**}$ は、 $-NHCOR^{**}$ 、または $-NHSO_2R^{**}$ を表し、 $R^{**}$ 、 $R^{**}$ はそれぞれ、アルキル基、またはアリール基を表す。また、 $R^{**}$ はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはヘテロ環基を表し、 $n$ は0~4を表し、 $n \geq 2$ のとき各 $R^{**}$ は同一でも異なってもよい。)